

**Kondensator mit keramischer Separationsschicht**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kondensator, der eine keramische Separationsschicht aufweist.

5

Konventionelle Kondensatoren speichern elektrische Energie auf zwei einander gegenüberliegenden und durch ein Dielektrikum getrennten Kondensatorplatten. Hierbei unterscheidet man:

1. **Wickelkondensatoren:** Die Metallbeläge werden bei Wickelkondensatoren mit dem Dielektrikum als Band zu einem Wickel fest aufgewickelt. Meist wird der Wickel in einem metallischen Becher gebracht und zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einer Vergussmasse abgedichtet.

2. **Papierkondensatoren:** Sie haben als Dielektrikum zwei oder mehrere Lagen Zellulosepapier. Die Beläge werden von Aluminiumfolien gebildet. Die Anschlussdrähte sind dabei an dünne Bleche angeschweißt, die mit eingewickelt sind.

3. **Kunststofffolienkondensatoren:** Sie haben ein Dielektrikum aus Kunststofffolien wie Polypropylen, Polyester oder Polycarbonat. Bei den Film-Folien-Kondensatoren sind die Metallbeläge Aluminiumfolien. Bei den metallisierten Kunststofffolienkondensatoren (MK-Kondensatoren) werden die Metallbeläge im Vakuum auf die Kunststofffolien aufgedampft.

4. **Elektrolytkondensatoren:** Sie haben als Dielektrikum eine dünne Oxidschicht. Dadurch ist es möglich, kleine Kondensatoren mit großen Kapazitäten zu bauen.

5. **Keramik-Kondensatoren:** Sie haben als Dielektrikum eine keramische Masse. Keramik-Kleinkondensatoren werden als Rohr- und Scheibenkondensatoren ausgeführt.

Elektrochemische Kondensatoren (ECs), auch Superkondensatoren oder Ultrakondensatoren genannt, speichern Energie im elektrischen Feld der elektrochemischen Doppelschicht. Für Anwendungen mit extrem großer Kapazität werden poröse Elektroden mit sehr großer Oberfläche eingesetzt. Moderne ECs überdecken den Bereich zwischen konventionellen Kondensatoren (hohe Leistungsdichte, geringe Energiedichte) und Batterien oder Brennstoffzellen (geringe Leistungsdichten, hohe Energiedichten). Einen guten Überblick zum Stand der Technik findet sich bei R. Kötz et al (Electrochimica Acta 45 (2000), 2483ff) und M. Mastragostino et al (Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic New York (2002),

Seiten 481 bis 505). Prinzipiell unterscheidet man mehrere Typen elektrochemischer Kondensatoren:

1. Doppelschichtkondensatoren: „klassische“ Variante, bei der die elektrische Energie in einer elektrischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche gespeichert wird. Typisches Elektrodenmaterial ist hier Graphit (natürlich, künstlich, Nanoröhrchen,...) mit sehr großen Oberflächen von bis zu  $2.500 \text{ m}^2/\text{g}$ .
2. Polymerkondensatoren: Pseudokondensatorverhalten durch p- bzw. n-Dotierung in Polymeren mit konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systemen.
3. Metalloxidkondensatoren: ebenfalls Pseudokondensatorverhalten durch schnelle, reversible Faraday'sche Protonierung der Elektrodenoberfläche. Typisches Elektrodenmaterial ist hier das  $\text{RuO}_2$  in einem sauren Elektrolyten.

In elektrochemischen Kondensatoren trennt ein poröser Separator mechanisch die Elektroden voneinander. Als Elektrolyt werden wässrige oder nichtwässrige Lösemittel mit einem geeigneten Leitsalz eingesetzt. Als Separatoren werden in wässrigen Systemen Polymermembranen verwendet, im Bereich der nicht-wässrigen Systeme kommt Papier oder ein Polyolefin, wie etwa Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), zum Einsatz. Diese Separatoren weisen eine geringe thermische Stabilität auf, weshalb beim Zusammenbau der Zellen ein einfaches Verschweißen nicht möglich ist und zum anderen der Separator schmilzt oder sich zersetzt, wenn der Kondensator beim Betrieb zu heiß wird, was eine Zerstörung des Kondensators zur Folge hat.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb einen Kondensator bereitzustellen, der eine bessere thermische Stabilität aufweist und der einfach herzustellen ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung von keramischen Separationsschichten auf Trägern als Separatoren die thermische Stabilität von Kondensatoren verbessert werden kann und dass die Herstellung solcher Separationsschichten einfach gelingt. Die Separationsschichten können sowohl auf Elektroden als Träger aufgebracht werden (Separatorelektrodeneinheit) oder aber auf Polymerfasern aufweisenden Trägern. Durch diese verschiedenen Arten der Herstellung der Separationsschicht, kann der erfindungsgemäße Kondensator durch Hinzufügen von wenigen oder sogar gar keinen Modifikationen gemäß den

meisten bisher üblichen Herstellprozessen für Kondensatoren hergestellt werden.

Herkömmlicherweise ist ein Separator für elektrochemische Kondensatoren ein dünner, poröser, elektrisch isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und  
5 Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in elektrochemischen Zellen die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen  
10 Polymerfilmen oder anderen organischen oder anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Papieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere.

Die meisten Separatoren sind mechanisch sehr unbeständig und führen leicht zu Kurzschlüssen,  
15 so dass keine große Standzeit erreicht werden kann. Ein großer Nachteil der organischen Polyolefinseparatoren ist deren geringe thermische Belastbarkeit von unter 150 °C. Schon ein kurz anhaltendes Erreichen oder Überschreiten des Schmelzpunkts dieser Polymere führt zu einem weitgehendem Schmelzen des Separators und zur Zerstörung des Kondensators. Der Einsatz solcher Separatoren ist daher generell nicht sicher, denn beim Erreichen von höheren  
20 Temperaturen, insbesondere von über 150°C oder gar 180°C werden diese Separatoren und damit die Kondensatoren zerstört. Außerdem sind Polyolefin-Separatoren äußerst unpolar. Da die eingesetzten Elektrolyte aber meistens sehr polar sind, treten große Benetzungsschwierigkeiten auf. Dies führt zu äußerst langen Füllzeiten der Kondensatoren mit dem Elektrolyten sowie zu einer sehr eingeschränktem Auswahl einsetzbarer Elektrolyte.

25

Auf dem Gebiet der Batterie-Separatoren sind in jüngerer Zeit Separatoren entwickelt worden, die keramische Beschichtungen auf verschiedenen Substraten aufweisen. So wird in DE 198 38 800 C1 ein elektrischer Separator mit einer Verbundstruktur vorgeschlagen, der ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer darauf befindlichen  
30 Beschichtung umfasst. Das Material des Substrates ist ausgewählt aus Metallen und die Beschichtung ist eine flächig durchgehende, poröse, elektrisch nicht leitende keramische Beschichtung. Der Einsatz der keramischen Beschichtung verspricht thermische und chemische

Beständigkeit. Die Separatoren, die einen Träger oder ein Substrat aus elektrisch leitendem Material aufweisen (wie im Beispiel angegeben), haben sich allerdings als ungeeignet für elektrochemische Zellen herausgestellt, da die Beschichtung in der beschriebenen Dicke nicht großflächig fehlerfrei hergestellt werden kann. Somit kommt es sehr leicht zu Kurzschlüssen.

5 Außerdem sind so dünne Metallgewebe, wie sie für sehr dünne Separatoren benötigt werden, kommerziell nicht verfügbar.

In DE 101 42 622 konnte gezeigt werden, dass mit einem Material, das ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat  
10 befindlichen Beschichtung umfasst, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, und wobei der resultierende Batterie-Separator eine Dicke von kleiner 100 µm aufweist und biegsam ist, ein Batterie-Separator herstellbar ist, der in  
15 Verbindung mit dem Elektrolyten einen genügend geringen Widerstand aufweist und trotzdem eine ausreichend große Langzeitbeständigkeit aufweist. In der DE 102 08 277 wurde das Gewicht und die Dicke des Batterie-Separators für Lithium-Hochenergiebatterien dadurch reduziert, dass ein Polymervlies eingesetzt wurde.

20 Dass die dort beschriebenen Separatoren auch geeignet sind in Kondensatoren, insbesondere in solchen die keine wässrigen Elektrolyten aufweisen, eingesetzt zu werden, wurde aber bisher nicht erkannt oder beschrieben. Die vorliegende Erfindung liegt deshalb in der Verwendung von Separatoren in Kondensatoren, die eine Separationsschicht auf einem porösen Träger aufweisen, wobei die Separationsschicht eine poröse anorganische, nicht elektrisch leitfähige Beschichtung  
25 ist, die durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebte Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr umfasst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Kondensator, der eine Separationsschicht aufweist, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Separationsschicht auf  
30 einem Träger, vorzugsweise einem porösen Träger, vorhanden ist und eine poröse anorganische, nicht elektrisch leitfähige Beschichtung ist, die durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebte Partikel von Verbindungen der Elemente Al, Si und/oder Zr

umfasst sowie dessen Verwendung als Speicher für elektrische Energie z.B. für die Verwendung in Fahrzeugen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren haben den Vorteil, dass sie insbesondere von organischen polaren Lösemitteln ausgesprochen gut benetzbar sind und vor allem eine gute thermische Stabilität aufweisen. Aufgrund der thermischen Stabilität ist zum einen der Zusammenbau der Kondensatoren einfacher (Verschweißen), zum andern schmilzt oder zersetzt sich der Separator nicht, falls eine Zelle beim Betrieb zu heiß werden sollte. Dadurch wird insbesondere ein Stapel von Kondensatoren, wie er zur Erzielung von höheren Spannungen erforderlich ist, deutlich ausfallsicherer.

Durch die bessere Benetzbarkeit der erfindungsgemäßen Separatoren kann die elektrochemische Zelle sehr rasch mit Elektrolyt befüllt werden. Dadurch verkürzt sich die Herstellungszeit der Kondensatoren beträchtlich. Außerdem lassen sich auch viele andere Lösemittel jetzt einsetzen, die mit Polyolefin-Separatoren nicht oder nur schlecht einsetzbar sind.

Der Aufbau von Kondensatoren sowie die Herstellung derselben kann z.B. den Schriften EP 1 202 299, US 6,585,152, EP 1 314 174 sowie EP 1 212 763 entnommen werden. Insbesondere kann der Aufbau und die Funktionsweise eines Kondensators dem Beitrag von D.K. Haskell, A.C. Kolb und W.G. McMillan in Encyclopedia of Applied Physics, Volume 6, Seiten 155 bis 176, VCH Publishers New York, 1993 und der dort zitierten Literatur entnommen werden.

Der erfindungsgemäße Kondensator und ein Verfahren zur Herstellung der in ihm vorhandenen Separationsschicht wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Der erfindungsgemäße Kondensator, der eine (keramische) Separationsschicht aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass die Separationsschicht auf einem Träger, vorzugsweise einem porösen Träger, vorhanden und mit diesem verklebt ist und eine poröse anorganische, nicht elektrisch leitfähige Beschichtung ist, die durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebte Partikel von Verbindungen der Elemente Al, Si und/oder Zr, insbesondere Oxid-Partikel dieser Elemente, umfasst.

Der anorganische Kleber in der Separationsschicht in dem erfindungsgemäßen Kondensator ist bevorzugt ausgewählt aus Oxiden der Elemente Al, Si und/oder Zr. Der anorganische Kleber kann dabei z.B. Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von kleiner 20 nm aufweisen und über ein partikuläres Sol hergestellt worden sein oder ein anorganisches Netzwerk der Oxide aufweisen, das über ein polymeres Sol hergestellt wurde.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Separationsschicht zusätzlich ein anorganisches, Silizium aufweisendes Netzwerk aufweist, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der anorganischen Beschichtung und über einen organischen Rest an den Träger, der Polymerfasern aufweist, gebunden ist. Ein solches Netzwerk wird erhalten, wenn bei der Herstellung der Separationsschicht ein Haftvermittler eingesetzt wird und dieser Haftvermittler bei der Herstellung üblichen thermischen Behandlung unterzogen wird.

Je nach Art des Kondensators kann die Separationsschicht Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr in unterschiedlichen Größen aufweisen. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Kondensatoren eine Separationsschicht auf, die Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm, vorzugsweise von 1 bis 5 µm aufweisen. Aber auch größere und kleinere Partikelgrößen sind in Abhängigkeit von dem verwendeten Träger denkbar. Besonders bevorzugt sind die Partikel mit einem Oxid der Metalle Zr oder Si verklebt. Das durch die Partikel und den anorganischen Kleber gebildete Keramikmaterial der Separationsschicht in dem erfindungsgemäßen Kondensator weist vorzugsweise eine mittlere Porengröße im Bereich von 50 nm bis 5 µm und bevorzugt von 80 nm bis 800 nm auf.

Die im erfindungsgemäßen Kondensator vorhandene Separationsschicht kann auf den unterschiedlichsten Trägern vorhanden sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Separationsschicht auf einem Träger vorhanden, der Fasern von Polymeren, Glas und/oder Keramik aufweist, wobei Polymerfasern bevorzugt sind. Bei dieser Ausführungsart des erfindungsgemäßen Kondensators kann die Separationsschicht auf oder auf und in dem genannten Träger vorliegen und mit diesem einen Separator im üblichen Sinne bilden.

30

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Kondensatoren bei dieser Ausführungsart der Erfindung Träger auf, die flexibel sind und bevorzugt eine Dicke von weniger als 50 µm

aufweisen. Durch die Flexibilität des Trägers wird gewährleistet, dass auch der Separator flexibel sein kann. Solche flexiblen Separatoren sind z.B. in erfindungsgemäßen Wickelkondensatoren unerlässlich.

- 5 Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Kondensator einen Separator mit einem Träger auf, der eine Dicke von kleiner 30  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner 20  $\mu\text{m}$  aufweist. Um eine ausreichend hohe Leistungsfähigkeit erreichen zu können hat es sich für die meisten Anwendungen als vorteilhaft erwiesen, wenn der erfindungsgemäße Separator einen Träger aufweist, der vorzugsweise eine Porosität von größer 50 %, bevorzugt von 50 bis 97 %, 10 besonders bevorzugt von 60 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 % aufweist. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Trägers (100 %) minus dem Volumen der Fasern des Trägers, also dem Anteil am Volumen des Trägers, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Trägers kann dabei aus den Abmessungen des Trägers berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten 15 Vlieses und der Dichte der Fasern, insbesondere der Polymerfasern. Bei einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist der Träger ein Vlies mit einer Porenweite von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 200  $\mu\text{m}$ . Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn der Träger eine Porenradienverteilung aufweist, bei der mindestens 50 % der Poren einen Porenradius von 75 bis 150  $\mu\text{m}$  aufweisen.

20

- Der poröse (durchbrochene) Träger weist vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies. Als Polymerfasern weist der Träger vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern von Polymeren auf, die vorzugsweise ausgewählt 25 sind aus Polyacrylnitril (PAN), Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA) und/oder Polyolefin (PO), wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) oder Mischungen solcher Polyolefine. Wenn der durchbrochene Träger Polymerfasern umfasst, können aber auch andere als die oben genannten Polymerfasern eingesetzt werden, sofern sie sowohl die für die Herstellung der Kondensatoren bzw. Separatoren erforderliche 30 Temperaturstabilität aufweisen als auch unter den Betriebsbedingungen stabil sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Träger Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C

aufweisen. Der Träger kann Fasern und/oder Filamente mit einem Durchmesser von 0,1 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , und/oder Fäden mit einem Durchmesser von 3 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 70  $\mu\text{m}$ , umfassen. Weist der Träger Polymerfasern auf, so weisen diese vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf.

5 Besonders bevorzugte flexible Vliese, insbesondere Polymervliese, weisen ein Flächengewicht von kleiner 20  $\text{g/m}^2$ , vorzugsweise von 5 bis 15  $\text{g/m}^2$  auf. Auf diese Weise wird eine besonders geringe Dicke und hohe Flexibilität des Trägers gewährleistet.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Kondensator ein Polymervlies als Träger auf, welches eine Dicke von kleiner 30  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mit einer Dicke von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweist. Besonders wichtig für die Verwendung in einem erfindungsgemäßen Separator ist eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies. Eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies führt in Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des erfindungsgemäßen Separators.

15 Je nach Verwendungszweck des erfindungsgemäßen Kondensators und insbesondere je nach verwendetem Elektrolyt/Leitsalz-System kann es vorteilhaft sein, Träger aus bestimmten Polymerfasern einzusetzen. Sollen die Kondensatoren bzw. die Separationsschicht mit einem organischen Lösemittel imprägniert werden, wie z.B. ein Carbonat oder Acetonitril, so weist der

20 Kondensator vorzugsweise Träger auf, die Fasern aus Polyethylenterephthalaten (PET) oder Polyamiden (PA) aufweisen oder aus diesen bestehen. Werden die erfindungsgemäßen Kondensatoren mit wässrigen Elektrolytsystemen, die häufig stark alkalische oder stark saure Elektrolyte aufweisen, imprägniert, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Träger Polymerfasern aus Polyacrylnitril aufweisen oder aus diesen bestehen.

25 Die im erfindungsgemäßen Kondensator gemäß dieser Ausführungsart vorhandenen Separatoren aus Separationsschicht und Träger lassen sich ohne Beschädigung vorzugsweise bis auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise auf einen Radius von 100 m bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt von 50 mm bis herab zu 2 mm biegen. Diese Separatoren zeichnen

30 sich außerdem dadurch aus, dass sie eine Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen können. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegebarkeit des erfindungsgemäßen Separators hat den



Vorteil, dass mit diesem Separator kommerziell standardisierte Wickelkondensatoren einfach produziert werden können. Bei diesen Zellen werden die Elektroden/Separator-Lagen in standardisierter Größe miteinander spiralförmig aufgewickelt und kontaktiert.

- 5 Die bei dieser Ausführungsform des Kondensators vorhandene Separationsschicht weist vorzugsweise eine Porosität von 30 bis 70 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon ausgegangen wird, dass nur offene
- 10 Poren vorliegen. Der im erfindungsgemäßen Kondensator vorhandene Separator kann eine Dicke im Bereich von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 100  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 10 bis 50  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die Separatoren weisen vorzugsweise eine Dicke von kleiner 50  $\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner 40  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt eine Dicke von 5 bis 30  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt eine Dicke von 15 bis 25  $\mu\text{m}$  auf. Die Dicke des Separators hat einen gewissen
- 15 Einfluss auf die Eigenschaften des Kondensators. Dünne Separatoren erlauben eine erhöhte Packungsdichte in einem Kondensatorstapel, so dass im gleichen Volumen eine größere Energiemenge gespeichert werden kann.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Kondensators weist
- 20 dieser als Träger eine poröse, als Elektrode in einem Kondensator geeignete Elektrode auf und bildet eine sogenannte Separator-Elektroden-Einheit. Insbesondere sind als Elektroden solche Materialien geeignet, die in Doppelschichtkondensatoren oder Metalloxidkondensatoren einsetzbar sind. Die Separator-Elektroden-Einheit, umfasst eine poröse, als Elektrode in einem Kondensator geeignete Elektrode und einer auf dieser Elektrode aufgetragenen
- 25 Separationsschicht, die sich dadurch auszeichnet, dass sie durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebte Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr umfasst. Der anorganische Kleber kann z.B. eine Fraktion von Metalloxidpartikeln sein, die sich in ihrer mittleren Partikelgröße, vorzugsweise um mehr als den Faktor 10 und/oder in dem Metall von den Partikeln der Elemente Al, Si und/oder Zr unterscheiden. In einer bevorzugten
- 30 Ausführungsart der Erfindung weisen die zwei Partikelfraktionen Metalloxidpartikel auf, die sich sowohl im Metall als auch in Ihrer Partikelgröße unterscheiden. Die anorganische Separationsschicht kann neben den anorganischen Bestandteilen geringe Mengen an

organischen, insbesondere siliziumorganischen Verbindungen aufweisen. Der Anteil dieser organischen Bestandteile an der anorganischen Separationsschicht beträgt aber vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger 1 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Diese Silane dienen als Haftvermittler, um eine bessere Anbindung der  
5 Keramik an die Elektroden zu erzielen.

Die zwei Partikelfractionen in der Separationsschicht weisen, unabhängig davon ob sie als Metalloxid Oxide gleicher oder unterschiedlicher Metalle aufweisen, bevorzugt Partikel auf, deren Partikelgrößen sich um zumindest den Faktor 10 und besonders bevorzugt um zumindest  
10 den Faktor 100 unterscheiden. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit eine Separationsschicht auf, die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode aufweist, die durch Metalloxid-Partikel, die eine Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die Poren der porösen Elektrode aufweisen, verklebt sind. Die Dicke ( $z$ ) der Separationsschicht beträgt  
15 vorzugsweise von kleiner 100  $D_g$  und größer gleich 1,5  $D_g$  und besonders bevorzugt von kleiner 20  $D_g$  und größer gleich 5  $D_g$ .

Die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode sind vorzugsweise  $Al_2O_3$ - und/oder  $ZrO_2$ -  
20 Partikel. Die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode sind vorzugsweise  $SiO_2$ - und/oder  $ZrO_2$ -Partikel.

Besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Separator-Elektroden-Einheiten  
25 Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode eine mittlere Partikelgröße ( $D_g$ ) von kleiner 10  $\mu m$ , vorzugsweise von kleiner 5  $\mu m$  und ganz besonders bevorzugt von kleiner 3  $\mu m$  auf. Bei einer Dicke der Separationsschicht von 5  $D_g$  ergibt sich damit für Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu m$  eine Dicke der Separationsschicht von etwa max. 15  $\mu m$ . Bevorzugte  
30 Schichtdicken der Separationsschicht weisen Dicken kleiner 25  $\mu m$ , vorzugsweise von 10 bis 15  $\mu m$  auf. Wenn notwendig kann die Dicke der Separationsschicht aber auch kleiner 10  $\mu m$  betragen. Die Auftragsgewichte betragen vorzugsweise von 10 bis 200  $g/m^2$ , bevorzugt kleiner

100 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt kleiner 50 g/m<sup>2</sup>.

Die Separationsschicht der Separator-Elektroden-Einheit des erfindungsgemäßen Kondensators weist vorzugsweise eine Porosität von 30 bis 70 % (mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmt)  
5 auf. Durch die hohe Porosität und die gute Benetzbarkeit der Separationsschicht lässt sich die Separator-Elektroden-Einheit bzw. der Kondensator gut mit Elektrolyten imprägnieren bzw. befüllen. Zudem erlauben dünnere Separatorschichten eine erhöhte Packungsdichte in einem Kondensatorstapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann. Die Separator-Elektroden-Einheit eignet sich deshalb besonders gut für Kondensatoren  
10 mit erhöhter Energiedichte.

Die mechanische Eigenschaften der Separator-Elektroden-Einheit werden aufgrund der geringen Dicke der Separationsschicht im wesentlichen von der Elektrode bestimmt. Typische Zugfestigkeiten liegen im Bereich der Zugfestigkeiten des für die Herstellung verwendeten  
15 metallischen Trägers. Bei Streckmetallen liegt diese, je nach verwendetem Streckmetalle, bei ca. 10 N/cm und höher und bei Verwendung von Metallfolien bei größer 15 N/cm. Die Separator-Elektroden-Einheit kann flexibel ausgeführt sein. Vorzugsweise lässt sich eine erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit bis auf einen Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise auf einen Radius von 100 m bis herab zu 50 cm und besonders bevorzugt auf  
20 einen Radius von 50 cm bis herab zu 5, 4, 3, 2 oder 1 mm biegen.

Als positive oder negative Elektrode kann die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit jede herkömmliche in einem elektrochemischen Kondensator verwendbare Elektrode aufweisen. Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit als Elektrode eine  
25 Elektrode auf, die in Doppelschichtkondensatoren oder Metalloxidkondensatoren eingesetzt wird, die also aktivierten Kohlenstoff mit einer möglichst großen Oberfläche, wie z.B. Aktivkohle oder RuO<sub>2</sub>- oder IrO<sub>2</sub>-Partikel aufweist. Üblicherweise werden aus diesen Verbindungen in Kombination mit Graphit oder Russ, einem möglichst temperaturstabilen Polymer, wie z.B. Polyvinylidenfluorid, Polyacryl oder Polystyrol, und einem Lösemittel Pasten  
30 erzeugt, die auf einer dünnen Metallfolie (als Stromsammler), wie z.B. Aluminiumfolie oder Kupferfolie, aufgebracht und durch Entfernen des Lösemittels verfestigt werden. Bevorzugte Elektroden weisen eine möglichst hohe Porosität, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 40 %

(bestimmt mittels Hg-Porosimetrie) auf, um eine möglichst große aktive Oberfläche bereitzustellen. Besonders wichtig ist hierbei, dass es nicht nur auf eine große spezifische Oberfläche ankommt, sondern auch die Poren ein gewisse Mindestgröße aufweisen müssen, damit sie mit Elektrolyt gefüllt werden können. Viele kleine Poren tragen zwar einen großen  
5 Beitrag zur Oberfläche bei, sind aber unwirksam für den Kondensator. Die Mindestgröße der wirksamen Poren liegt bei etwa 5 nm. Besonders bevorzugte Elektroden weisen mittlere Porengrößen (d) von 5 nm bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$  auf. Bevorzugt sind multimodale Porenverteilungen mit zwar vielen kleinen Poren aber auch einigen großen Poren. Die Metallfolie kann entweder einfach oder vorzugsweise auch beidseitig beschichtet sein. Bei  
10 beiden Elektroden kann im Falle beidseitig beschichteter Stromsammler die Separationsschicht auf einer oder beiden Seiten aufgebracht sein, je nachdem wie der Kondensator weiter aufgebaut ist.

Durch eine beidseitige Beschichtung zumindest einer Elektrode mit einer Separationsschicht  
15 wird der Aufbau eines Wickelmoduls zusätzlich vereinfacht, da eine der Separationsschichten als Separator dienen kann, während die andere Schicht die Isolationsschicht darstellt, die die Elektrode von der beim Wickeln über ihr liegenden Gegenelektrode isoliert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Kondensator eine  
20 Separationsschicht auf, in der zumindest zwei Fraktionen von Oxiden ausgewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{SiO}_2$  vorhanden sind, wobei die erste keramische Fraktion aus einem Sol erhalten wurde und die zweite Fraktion Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 200 nm bis 5  $\mu\text{m}$  aufweist, und die erste Fraktion als Schicht auf den Partikeln der zweiten Fraktion vorhanden ist und die erste Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 1 bis 30 Massenteilen, die  
25 zweite Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 5 bis 94 Massenteilen in der keramischen Beschichtung vorhanden ist und außerdem ein Silizium aufweisendes Netzwerk vorhanden ist, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der keramischen Beschichtung, über organische Reste an das Polymervlies und über zumindest eine, Kohlenstoffatome aufweisende Kette an ein weiteres Silizium gebunden ist. Die  
30 Kohlenstoffatome aufweisende Kette weist vorzugsweise außerdem zumindest ein Stickstoffatom auf. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Separationsschicht ein Silizium aufweisendes Netzwerk auf, bei dem die Ketten, mit welchen die Siliziumatome unter einander

über Kohlenstoffatome verbunden sind, durch Stickstoff aufweisende Ketten verbundenen Siliziumatome durch Addition einer Aminogruppe an eine Glycidyl-Gruppe erhalten wurde. Durch diese Ketten zwischen den Siliziumatomen liegt neben einem anorganischen Netzwerk, welches über Si- bzw. Metall-Sauerstoffbrücken entsteht, ein zweites mit diesem vernetztes  
5 organisches Netzwerk vor, durch das die Stabilität der Membran, insbesondere gegenüber Wasser, signifikant verstärkt wird.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Separationsschicht weist diese zumindest drei Fraktionen von Oxiden ausgewählt aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{SiO}_2$  auf, wobei  
10 die dritte Fraktion Partikel mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 10 nm bis 199 nm aufweist und die erste Fraktion als Schicht auf den Partikeln der zweiten und dritten Fraktion vorhanden ist und die erste Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 1 bis 30 Massenteilen, die zweite Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 30 bis 94 Massenteilen und die dritte Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 5 bis 50  
15 Massenteilen in der keramischen Beschichtung vorhanden ist.

Bei dieser bevorzugten Ausführungsform dienen die großen Partikel (Zweite Fraktion) als Füllmaterial für die im Träger vorhandenen großen Maschen. Die erste keramische Fraktion dient als anorganisches Bindemittel (anorganischer Kleber), welches die Partikel untereinander  
20 sowie an den Träger (bzw. an dem durch die Haftvermittler gebildeten anorganischen Silizium aufweisenden Netzwerk) fixiert. Das anorganische Netzwerk stellt eine besonders gute Haftung der keramischen Beschichtung auf organischen Trägern, wie z.B. Polymervliese sicher. Die Partikel der dritten Fraktion, welche eine mittlere Partikelgröße aufweisen, sind vermutlich verantwortlich für die besonders gute Flexibilität.

25

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Kondensator bei dieser Ausführungsform eine Separationsschicht auf, bei der die dritte Fraktion Partikel mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 30 nm bis 60 nm aufweist und die zweite Fraktion Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 4  $\mu\text{m}$  aufweist und die erste Fraktion mit einem Anteil an der  
30 Beschichtung von 10 bis 20 Massenteilen, die dritte Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 10 bis 30 Massenteilen und die zweite Fraktion mit einem Anteil an der Beschichtung von 40 bis 70 Massenteilen in der Separationsschicht vorhanden ist.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die dritte Partikelfraktion Partikel enthält, die eine mittlere Aggregat- oder Agglomeratgröße von 1 bis 25  $\mu\text{m}$  aufweisen. Vorzugsweise enthält die dritte (Partikel-)Fraktion Partikel, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 1000, bevorzugt von 40 bis 5 100  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Eine besonders hohe Flexibilität der erfindungsgemäßen Separationsschicht kann erreicht werden, wenn die Partikel der dritten Fraktion Zirkoniumoxid- oder bevorzugt Siliziumoxidpartikel und die Partikel der zweiten Fraktion Aluminiumoxidpartikel sind und die 10 keramische Fraktion aus Siliziumoxid gebildet wird. Die mittleren Partikel (dritte Fraktion, wie z.B. Sipernat, Aerosil oder VP Zirkoniumoxid, alle Degussa AG) und großen Partikel (zweite Fraktion, wie z.B. die Aluminiumoxide CT800SG, AlCoA, und MZS, Martinswerke) sind kommerziell verfügbare Partikel. Die erste keramische Fraktion stammt aus Solen, die ebenfalls kommerziell erhältlich sind oder selbst hergestellt werden müssen.

15 Separationsschichten mit einer wie oben genannten Zusammensetzung lassen sich, wenn der Träger dies zulässt, ohne Beschädigung vorzugsweise bis auf jeden Radius bis herab zu 50 m, vorzugsweise 10 cm und besondere bevorzugt 5 mm biegen, ohne dass dadurch Fehler in der Separationsschicht entstehen.

20 Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich natürlich auch in allen konventionellen Kondensatoren verwenden

Eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Kondensators, der z.B. ein 25 konventioneller Kondensator sein kann, kann eine Separator-Elektroden-Einheit aufweisen, die als Träger eine nichtporöse Polymerfolie aufweist, auf die eine Metallschicht bedampft wird. Die Folie kann z.B. eine Polyethylenterephthalat (PET) Folie sein. Als Metall wird z.B. Aluminium eingesetzt. Auf dieser porösen Metallschicht als Träger, die zusammen mit der Polymerfolie vorzugsweise eine Dicke von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  aufweist, die oben 30 beschriebene keramische Beschichtung vorzugsweise in einer Schichtdicke von kleiner 10  $\mu\text{m}$ , bevorzugt kleiner 5  $\mu\text{m}$  vorhanden. Die Zusammensetzung der keramischen Separationsschicht kann der oben beschriebenen entsprechen. Durch das Vorhandensein der Separationsschicht

wird die Gefahr des Durchschlagens des Kondensators gegenüber Kondensatoren ohne eine solche Schicht deutlich verringert.

Der erfindungsgemäße Kondensator, weist neben den Elektroden und der Separationsschicht, die üblicherweise in einem Gehäuse untergebracht sind und mit Mitteln zum Anschluss des Kondensators versehen sind, ein Dielektrikum, wie etwa Luft im Fall mancher konventionellen Kondensatoren oder einen Elektrolyten, also ein System aus Lösemittel und Leitsalz, im Falle des elektrochemischen Kondensators, auf. Neben bekannten wässrigen Lösemittel/Leitsalz-Systemen kann der erfindungsgemäße Kondensator insbesondere einen nicht wässrigen Elektrolyten, ausgewählt aus Propylencarbonat (PC), N,N-Dimethylformamid (DMF),  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Acetonitril (AN), und Tetraalkylphosphonium- oder Tetraalkylammoniumsalze, wie z.B.  $R_4NBF_4$ ,  $R_4NPF_6$ ,  $R_4NClO_4$  oder  $R_4NCF_3SO_3$ , mit R = gleichen oder verschiedenen, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, Alkyl-Aryl-, Aryl-Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen, wobei als Substituenten solche, ausgewählt aus primären, sekundären oder tertiären Alkylgruppen, alicyclischen Gruppen, aromatischen Gruppen, -N-Dialkyl, -NHAlkyl, -NH<sub>2</sub>, Fluor, Chlor, Brom, Jod, -CN, -OH, -C(O)-Alkyl, -C(O)H oder -C(O)O-Alkyl, -CF<sub>3</sub>, -O-Alkyl, -C(O)N-Alkyl und/oder -OC(O)-Alkyl vorhanden sein können, als Leitsalze aufweisen. Wie oben beschrieben, ist je nach dem zu verwendenden Elektrolyten die Separationsschicht bzw. der Träger auszuwählen.

20

Der erfindungsgemäße Kondensator kann wie alle Kondensatoren gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden. Die in dem erfindungsgemäßen Kondensator auf und/oder in einem porösen Träger oder auf dem Träger vorhandene Separationsschicht ist z.B. durch Aufbringen einer Suspension auf den Träger und Verfestigen dieser durch zumindest einmaliges Erwärmen auf und/oder im Träger, wobei die Suspension ein Sol als anorganischen Kleber und zumindest eine Fraktion Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweist, erhältlich.

Je nachdem ob die Separationsschicht auf einer Elektrode oder auf einem nicht als Elektrode geeigneten Träger aufgebracht werden soll, muss ein entsprechender Träger eingesetzt werden. Als Träger, der nicht als Elektrode geeignet ist, werden vorzugsweise solche eingesetzt, die eine Dicke von kleiner 30  $\mu m$ , bevorzugt kleiner 20  $\mu m$  und besonders bevorzugt eine Dicke von 10

bis 20 µm aufweisen. Besonders bevorzugt werden als Träger solche eingesetzt, wie sie bereits in der vorangegangenen Beschreibung des erfindungsgemäßen Kondensators beschrieben wurden. Der eingesetzte poröse Träger weist also vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern auf. Besonders bevorzugt wird als Träger ein Glas- oder Polymergewebe oder -vlies auf bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies eingesetzt. Bevorzugt weist der eingesetzte Träger Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise von 1 bis 5 µm aufweisen. Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Träger eingesetzt, der Fasern ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid und/oder Polyolefin aufweist.

Wird als Träger eine Elektrode eingesetzt, so kann jede herkömmliche Elektrode, die als Elektrode in einem Kondensator geeignet ist, eingesetzt werden. Solche Elektroden weisen für elektrochemische Kondensatoren üblicherweise eine Metallfolie als Stromsammler, mit einer auf einer oder beiden Seiten der Folie aufgetragenen porösen Beschichtung aus einem elektrisch leitfähigen Material, wie z.B. RuO<sub>2</sub>- oder IrO<sub>2</sub>-Partikel oder aktivierten Kohlenstoffpartikeln, die mit Russ und Graphit und einem Bindemittel leitfähig untereinander und mit dem Stromsammler verbunden sind. Für konventionelle Kondensatoren weisen die Elektroden eine Metallschicht auf einer Polymerfolie auf.

Die Herstellung von keramischen Beschichtungen, wie sie die in erfindungsgemäßen Kondensatoren vorhandenen Separationsschichten darstellen, ist prinzipiell aus WO 99/15262 bekannt.

25

Die erfindungsgemäßen Separationsschichten werden durch Aufbringen einer Suspension, die anorganische elektrisch nicht leitende Partikel auf einen, vorzugsweise porösen, elektrisch leitenden Träger (z.B. Elektrode) oder einen nicht elektrisch leitenden Träger (Polymervlies) und anschließendes Verfestigen der Suspension zu einer anorganischen Beschichtung auf und/oder in dem porösen Träger erhalten. Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf den Träger gebracht werden.

30



Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest Partikel von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{SiO}_2$  und zumindest ein Sol, der Elemente Al, Zr und/oder Si auf, und wird durch Suspendieren der Partikel in zumindest einem dieser Sole hergestellt. Das  
5 Suspendieren erfolgt durch intensives Mischen der Komponenten. Die eingesetzten Partikel weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Suspension als Metalloxid-Partikel Aluminiumoxidpartikel eingesetzt, die bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen. Aluminiumoxid-Partikel  
10 im Bereich der bevorzugten Partikelgrößen werden beispielweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen MZS 3 und MZS1 und von der Firma AlCoA unter der Bezeichnung CT3000 SG, CL3000 SG, CT1200 SG, CT800SG und HVA SG angeboten.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Oxidpartikeln unter Umständen  
15 zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr breite Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt Metalloxidpartikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten und Hydroklassieren klassiert wurden. Bevorzugt werden als Oxidpartikel solche Fraktionen eingesetzt, bei denen der Grobkornanteil, welcher bis zu 10 % der Gesamtmenge ausmacht, durch Nasssiebung abgetrennt wurde. Dieser  
20 störende Grobkornanteil, der auch durch die bei der Herstellung der Suspension typische Verfahren wie etwa Mahlen (Kugelmühle, Attritormühle, Mörsermühle), Dispergieren (Ultra-Turrax, Ultraschall), Zerreiben oder Zerkleinern nicht oder nur sehr schwer zerkleinert werden kann, kann z. B. bestehen aus Aggregaten, harten Agglomeraten, Mahlkugelabrieb. Durch die vorgenannten Maßnahmen wird erreicht, dass die anorganische poröse Schicht eine sehr  
25 gleichmäßige Porengrößenverteilung aufweist. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass Oxid-Partikel eingesetzt werden, die eine maximale Partikelgröße von vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Trägers (Vlieses) aufweisen.

30 Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht, wie sich die Wahl der verschiedenen Aluminiumoxide auf die Porosität und die resultierende Porengröße der jeweiligen porösen anorganischen Separationsschicht auswirkt. Zur Ermittlung dieser Daten wurden die

entsprechenden Schlicker (Suspensionen oder Dispersionen) hergestellt und als reine Formkörper bei 200 °C getrocknet und verfestigt.

Tabelle 2: Typische Daten von Keramiken in Abhängigkeit vom eingesetzten Pulvertyp

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Typ	Porosität / %	Mittl. Porengröße / nm
AlCoA CL3000SG	51	755
AlCoA CT800SG	53,1	820
AlCoA HVA SG	53,3	865
AlCoA CL4400FG	44,8	1015
Martinsw. DN 206	42,9	1025
Martinsw. MDS 6	40,8	605
Martinsw. MZS 1 + Martinsw. MZS 3 = 1:1	47 %	445
Martinsw. MZS 3	48 %	690

5

Unter der mittleren Porengröße und der Porosität ist die mittlere Porengröße und die Porosität zu verstehen, die nach der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden kann mit einem Porosimeter 4000 von Carlo Erba Instruments. Der Quecksilber-Porosimetrie liegt die Washburn-Gleichung zu Grunde (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115-16 (1921)).

10

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente (Partikel) das 1- bis 250-fache, besonders bevorzugt das 1- bis 50-fache des eingesetzten Sols.

15

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer (Vorläufer-)Verbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si erhalten. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein Chlorid, ein Carbonat oder eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si hydrolisiert. Die

20

Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen. Vorzugsweise werden die Sole durch Hydrolisieren einer Verbindung der Elemente Al, Zr oder Si mit Wasser oder einer Säure oder

einer Kombination dieser Verbindungen erhalten, wobei die Verbindungen bevorzugt gelöst in einem wasserfreien Lösemittel vorliegen und mit dem 0,1- bis 100-fachen Molverhältnis an Wasser hydrolysiert werden.

5 In einer Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für die erfindungsgemäße Separationsschicht werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen  
10 üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 Gew.-%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit  
15 einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf mit polymeren Sol vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

20

In einer weiteren Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für eine erfindungsgemäße Separationsschicht werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren Raum  
25 vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolisierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis,  
30 bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, hydrolysiert wird. Eine bis zu 10-fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolisierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolisierende Verbindungen

wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

Zur Herstellung dieser Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird eine Suspension zur Herstellung der erfindungsgemäßen Separationsschicht eingesetzt, der ein polymeres Sol einer Verbindung des Siliziums aufweist.

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von Separationsschichten bzw. Separatoren durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus DE 101 42 622 und in ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Separators übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen bzw. Separatoren erhalten werden, die Fehler (wie z. B.

Löcher oder Risse) aufweisen und damit unbrauchbar sind.

- Es wurde gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Trägermaterialien, insbesondere die Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind. Bevorzugt erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen, die einen oder mehrere Alkohole sowie, vorzugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe aufweisen, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Vernetzungsverhalten an das verwendete Vlies (den Träger) anzupassen.
- 15 Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern bzw. -vliesen als Träger, kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane, wie z. B. die Degussa-Silane GLYMO, MEMO, AMEO, VTEO oder Silfin, beizufügen. Das Beifügen von Haftvermittlern ist dabei bei Suspensionen auf Basis polymerer Sole bevorzugt. Als Haftvermittler sind insbesondere Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidylfunktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle Silane, für Polyacrylate, Polyacrylnitril und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane. Für PVDF eignet sich etwa Triethoxy(tridecafluorooctyl)silan sehr gut. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Die Haftvermittler müssen dabei so ausgewählt werden, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des als Substrat eingesetzten Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Als Haftvermittler sind insbesondere die in Tabelle 1 aufgeführten Silane einsetzbar. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen sehr viel weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler

fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis  $400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  liegt.

Die nachfolgende Tabelle 2 enthält eine beispielhafte Auswahl von bevorzugt einsetzbaren Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Tabelle 2

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl	GLYMO
	Methacryl	MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl	MEMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino	AMEO, AMMO
	Vinyl	VTMO, VTEO, Silfin
	Methacryl	MEMO

Mit:

- AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan
- DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan
- GLYMO = 3-Glycidyloxytrimethoxysilan
- MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan
- Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator
- VTEO = Vinyltriethoxysilan
- VTMO = Vinyltrimethoxysilan
- VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

Die durch das Aufbringen (die Beschichtung) auf und/oder im Träger vorhandene Suspension kann z. B. durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximale Temperatur durch das Trägermaterial vorgegeben wird, ist diese entsprechend so anzupassen, dass das Trägermaterial nicht schmilzt oder  
5 erweicht. So wird je nach Ausführungsvariante des Verfahrens die auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 200 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110  
10 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 170 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 min. Das Erwärmen der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyester erfolgt vorzugsweise für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C. Das Erwärmen der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyamid erfolgt vorzugsweise für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 170 bis 200 °C erfolgt.  
15 Das Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

Das Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Separationsschichten kann z. B. so durchgeführt werden, dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit  
20 von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen durchläuft und der  
25 so mit einer Separationsschicht versehene Träger auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Separationsschicht im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens zur  
30 Herstellung der Separationsschicht durch zumindest einmaliges Erwärmen einer Suspension auf und im Träger, insbesondere Polymervlies, verfestigt wird, wobei die Suspension ein Sol und zumindest eine Fraktion von Oxidpartikeln ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr, Ti

und/oder Si aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass der Suspension vor dem Aufbringen ein Gemisch aus zumindest zwei unterschiedliche Haftvermittler, die jeweils auf einem Alkylalkoxysilan der allgemeinen Formel I



5 mit  $x = 1$  oder  $2$  und  $R$  = organischer Rest, wobei die Reste  $R$  gleich oder unterschiedlich sein können,

basieren, wobei die Haftvermittler so gewählt werden, dass beide Haftvermittler Alkylreste aufweisen, die zumindest jeweils eine reaktive Gruppe als Substituenten aufweist, wobei die reaktive Gruppe am Alkylrest des einen Haftvermittlers mit der reaktiven Gruppe des anderen

10 Haftvermittlers während des zumindest einmaligen Erwärms unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert, oder ein oder mehrere Haftvermittler gemäß der Formel I, die reaktive Gruppen aufweisen, die unter Einwirkung von UV-Strahlung unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagieren, zugegeben wird, wobei bei Zugabe eines Haftvermittlers der unter Einwirkung von UV-Strahlung reagiert, nach dem Aufbringen der Suspension auf das  
15 Polymervlies (den Träger) zumindest eine Behandlung mit UV-Strahlung erfolgt. Die Behandlung mit UV-Strahlung kann z.B. durch eine UV-Lampe erfolgen, wobei die eingestrahlte Energiemenge so groß gewählt sein muss, dass eine Vernetzung der Haftvermittler stattfindet. Gute Ergebnisse werden z.B. durch Behandlung mit einer Quecksilberdampf Lampe, für 0,1 bis 24 Stunden, bevorzugt 1 bis 4 Stunden erzielt. Die Behandlung mit UV-Strahlung  
20 kann vor oder nach dem zumindest einmaligen Erwärmen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die UV-Behandlung nach dem Aufbringen der Suspension auf das Polymervlies (den Träger) und vor dem einmaligen Erwärmen der Suspension.

Durch die Verwendung von zumindest zwei der besagten Haftvermittler entsteht vermutlich  
25 während der Herstellung der Separationsschicht ein Silizium aufweisendes Netzwerk, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der keramischen Beschichtung, über organische Reste an das Polymervlies (den Träger) und über zumindest eine, Kohlenstoffatome aufweisende Kette an ein weiteres Silizium gebunden ist. Vermutlich der gleiche Effekt wird durch eine zumindest einmalige Behandlung mit UV-Strahlung erzielt, wenn ein UV-aktiver  
30 Haftvermittler der Suspension zugegeben wird. Durch die Ketten zwischen den Siliziumatomen liegt neben einem anorganischen Netzwerk, welches über Si- bzw. Metall-Sauerstoffbrücken entsteht, ein zweites mit diesem vernetztes organisches Netzwerk vor, durch das die Stabilität



der Separationsschicht, insbesondere gegenüber Wasser, signifikant verstärkt wird.

Als Haftvermittler sind prinzipiell alle Haftvermittler einsetzbar, die der oben genannten Formel I genügen und bei denen zumindest zwei Haftvermittler jeweils einen Alkylrest aufweisen, der in der Lage ist in einer chemischen Reaktion mit dem Alkylrest des anderen Haftvermittlers eine kovalente Bindung aufzubauen. Grundsätzlich kommen alle chemischen Reaktionen in Frage, vorzugsweise ist die chemische Reaktion aber eine Additions- oder Kondensationsreaktion. Die Haftvermittler können dabei jeweils zwei oder einen Alkylrest aufweisen (x in Formel I gleich 1 oder 2). Bevorzugt weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Haftvermittler mit einer reaktiven Gruppe am Alkylrest nur einen Alkylrest auf (x = 1). Im erfindungsgemäßen Verfahren können als zumindest zwei Haftvermittler z.B. ein eine Aminogruppe am Alkylrest und ein eine Glycidyl-Gruppe am Alkylrest aufweisende Haftvermittler eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Haftvermittler 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und 3-Glycidyloxytrimethoxysilan (GLYMO) eingesetzt. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis der beiden Haftvermittler zueinander von 100 zu 1 bis 1 zu 100, bevorzugt von 2 zu 1 bis 1 zu 2 und ganz besonders bevorzugt ca. 1 zu 1. Als UV-aktiver Haftvermittler, der unter Einwirkung von UV-Strahlung eine kovalente Bindung zwischen den Haftvermittlermolekülen ausbildet, wird vorzugsweise Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) eingesetzt. Die Haftvermittler sind z.B. bei der Degussa AG zu beziehen.

Um ein ausreichend stabiles Netzwerk zu erhalten weist die erfindungsgemäße Suspension vorzugsweise einen Anteil von 0,1 bis 20 Massen-%, bevorzugt von 2 bis 10 Massen-% an Haftvermittlern auf. Neben den genannten „reaktiven“ Haftvermittlern kann die Suspension noch weitere Haftvermittler, ausgewählt aus den oben genannten organofunktionellen Silanen, aufweisen. Diese Haftvermittler können in der Suspension ebenfalls mit einem Anteil von 0,1 bis 20 Massen-%, bevorzugt von 2 bis 10 Massen-% vorliegen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Suspension eingesetzt, die ein Sol und zumindest zwei Fraktionen von Oxidpartikeln ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr, Ti und/oder Si aufweist und zumindest eine erste Fraktion Primärpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 200 nm bis 5 µm und einem Anteil an der Suspension von 30 bis 94 Massenteilen und zumindest eine zweite Fraktion eine mittlere

Primärpartikelgröße von 10 nm bis 199 nm und einem Anteil an der Suspension von 5 bis 50 Massenteilen aufweist. Zusätzlich kann die Suspension wiederum Haftvermittler, insbesondere auch die oben genannten reaktiven Haftvermittler aufweisen. Die Partikel der ersten Fraktion sind vorzugsweise Aluminiumoxid-Partikel und werden beispielsweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen *MZS 3 und MZS1* und von der Firma AlCoA unter der Bezeichnung CT3000 SG, CL3000 SG, CT1200 SG, CT800SG und HVA SG angeboten. Aluminiumoxid-, Siliziumoxid- oder Zirkoniumoxid-Partikel der zweiten Fraktion werden beispielsweise von der Degussa AG unter den Bezeichnungen Sipernat, Aerosil, Aerosil P25 oder Zirkoniumoxid VP angeboten.

10

Besonders bevorzugt werden Suspensionen eingesetzt, bei denen der Massenanteil der suspendierten Komponente (zweiten und dritten Partikelfraktion) das 1,5 bis 250-fache, besonders bevorzugt das 5 bis 20-fache der eingesetzten ersten Fraktion aus dem Sol beträgt.

- 15 Wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Elektrode als Träger beschichtet, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Separationsschicht nicht in der Elektrode als Träger vorhanden ist. Um dies zu gewährleisten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die verwendete Suspension vorzugsweise Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode aufweist. Als
- 20 Metalloxid-Partikel oder als Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode werden zur Herstellung der Suspension vorzugsweise  $Al_2O_3$ - und/oder  $ZrO_2$ -Partikel eingesetzt. Besonders bevorzugt weisen die als Metalloxid-Partikel eingesetzten Partikel eine mittlere Partikelgröße von kleiner 10  $\mu m$ , vorzugsweise von kleiner 5  $\mu m$  und ganz besonders bevorzugt von kleiner 3  $\mu m$  auf.

25

- Soll eine Suspension eingesetzt werden, die Partikel aufweist, die kleiner als die mittlere Porenweite der Poren der Elektrode sind, kann es notwendig sein, die Viskosität der Suspension einzustellen. Durch Einstellen einer entsprechend hohen Viskosität der Suspension wird in Abwesenheit äußerer Scherkräfte ein Eindringen der Suspension in die Poren der als Träger
- 30 verwendeten Elektrode verhindert (Strukturviskosität, nicht-newtonsches Verhalten). Ein solches Verhalten lässt sich durch Zugabe von Hilfsstoffen erzielen, die das Fließverhalten beeinflussen. Zur Einstellung der Viskosität der Suspension werden als Hilfsstoffe ebenfalls

bevorzugt anorganische Materialien verwendet. Besonders bevorzugt werden der Suspension zur Einstellung der Viskosität der Suspension pyrogene Kieselsäuren, wie z.B. Aerosile der Degussa AG, wie z.B. Aerosil 200, zugegeben. Da diese Substanzen als Hilfsstoffe zur Einstellung der Viskosität sehr wirksam sind, ist es ausreichend, wenn der Massenanteil an  
5 Kieselsäure an der Suspension von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

Der so hergestellte Träger mit Separationsschicht, kann je nach verwendetem Trägermaterial als Separator oder als Separator-Elektroden-Einheit mit den weiteren für einen Kondensator notwendigen Bauteilen gemäß dem Stand der Technik zu einem Kondensator zusammengesetzt  
10 werden. Ist der so hergestellte Kondensator ein elektrochemischer Kondensator so muss die Separationsschicht zwischen den Elektroden noch mit dem Elektrolytssystem gefüllt werden, bevor das Gehäuse des Kondensators verschlossen werden kann.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Kondensatoren können als Speicher für elektrische  
15 Energie in Fahrzeugen, Elektrofahrzeugen, in Startermodulen für Motoren, insbesondere Dieselaggregaten, unterbrechungsfreien Stromversorgungen und in jedem technischen Gerät, in dem sehr große elektrische Leistungen über nur kurze Zeiträume erforderlich sind, verwendet werden.

20 Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne dass der Schutzbereich, der sich aus den Ansprüchen und der Beschreibung ergibt, durch die Beispiele eingeschränkt sein soll.

#### **Beispiele:**

##### **25 Beispiel 1: Erfindungsgemäßer Separator S450P**

Zu 130 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO<sub>3</sub>-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 suspendiert. Dieser  
30 Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

Ein 20 cm breites PET-Vlies mit einer Dicke von ca. 20  $\mu\text{m}$  und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m<sup>2</sup> wurde dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Bei diesem Aufwalzverfahren wird der Schlicker mit einer Walze, die sich gegenläufig zur Bandrichtung (Bewegungsrichtung des Vlieses) bewegt, auf das Vlies aufgewalzt. Das Vlies läuft anschließend durch einen Ofen von 1 m Länge, der die angegebene Temperatur aufweist. In den nachfolgenden Versuchen wird die gleiche Methode bzw. Anordnung zur Beschichtung verwendet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von etwa 450 nm und 35  $\mu\text{m}$  Dicke.

#### 10 **Beispiel 2: Erfindungsgemäßer Kondensator**

Eine Kupferfolie der Breite 165 mm wird auf einer Breite von 160 mm mit einer Dispersion aus 10 g hoch aktivierter Kohle (1200 m<sup>2</sup>/g, erhalten gemäß BET-Methode, wie in Winnacker-Küchler (3.) 7, 93f. Z. Anal. Chem. 238, 187–193 (1968) beschrieben) und 1 g PVDF in 89 g NMP kontinuierlich mittels des aus Beispiel 1 bekannten Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 150 °C) beschichtet. Dieses Material wird nachfolgend als Elektrode verwendet.

Der Separator gemäß Beispiel 1 wird zunächst auf eine Breite von etwa 165 mm geschnitten und dann zusammen mit zwei Elektroden zu einem Wickel mit etwa 150 Wicklungen (Elektrodenpaare mit jeweils 2 Separatorlagen) verarbeitet. Dieser Wickel wird in ein Aluminiumgehäuse (50 mm Durchmesser, Höhe 172 mm) gesteckt, elektrisch mit den äußeren Stromanschlüssen verbunden und mit dem Elektrolyten (konzentrierte Lösung aus Tetraethylammoniumborofluorid in Acetonitril) aufgefüllt.

25 Der Kondensator wird ein Gewicht von ca. 400 g, ein Kapazität von ca. 1850 Farad bei einer Spannung von 2,5 V aufweisen. Der maximale Strom beträgt 450A.

#### **Beispiel 3: Erfindungsgemäße Separator-Elektroden-Einheit**

Eine Kupferfolie der Breite 165 mm wird auf einer Breite von 160 mm mit einer Dispersion aus 10 g hoch aktivierter Kohle (1200 m<sup>2</sup>/g, gemäß BET-Methode bestimmt) und 1 g PVDF in 89 g NMP kontinuierlich mittels des aus Beispiel 1 bekannten Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 150 °C) beschichtet. Die Beschichtung erfolgt parallel auf beiden Seiten.

Zu 130 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen  $\text{HNO}_3$ -Lösung, 10 g Dynasilan GLYMO und 10 g Dynasilan GLYMO gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann 200 g des Aluminiumoxids CT1200SG suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem  
5 Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

Diese Elektrode wird in einem zweiten Schritt nur auf einer Seite auf einer Breite von 162 mm mit diesem Schlicker mittels des bekannten Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 60 m/h,  
10  $T = 180^\circ\text{C}$ ) beschichtet.

#### **Beispiel 4: Erfindungsgemäßer Kondensator**

Zwei Separator-Elektroden-Einheiten, bestehend aus einer einseitig mit einer Separatorschicht ausgestatteten Elektrode gemäß Beispiel 3 werden zu einem Wickel verarbeitet, wobei darauf  
15 geachtet werden muss, dass jeweils eine keramische Separatorschicht die Elektroden sauber voneinander trennt. Dieser Wickel wird in ein Aluminiumgehäuse (60 mm Durchmesser, Höhe 172 mm) gesteckt, elektrisch mit den äußeren Stromanschlüssen verbunden und mit dem Elektrolyten (konzentrierte Lösung aus Tetraethylammoniumborofluorid in Acetonitril) aufgefüllt.

20

Der Kondensator wird ein Gewicht von ca. 525 g, eine Kapazität von ca. 2700 Farad bei einer Spannung von 2,5 V haben. Der maximale Strom beträgt 600A.

**Patentansprüche**

1. Kondensator, der eine Separationsschicht aufweist,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Separationsschicht auf einem Träger vorhanden ist und mit diesem verklebt ist und eine poröse anorganische, nicht elektrisch leitfähige Beschichtung ist, die durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebte Partikel von Verbindungen der Elemente Al, Si und/oder Zr umfasst.
- 10 2. Kondensator gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger gewebte oder ungewebte Polymer- oder Glasfasern umfasst.
3. Kondensator gemäß Anspruch 2,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger flexibel ist und eine Dicke von weniger als 50 µm aufweist.
4. Kondensator gemäß Anspruch 2 oder 3,  
dass die Polymerfasern, ausgewählt sind aus Fasern von Polyacrylnitril, Polyamid, Polyester  
20 und/oder Polyolefin.
5. Kondensator gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger eine als Elektrode in einem Kondensator geeignete Elektrode ist.  
25
6. Kondensator nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Träger eine poröse, als Elektrode in einem Kondensator geeignete Elektrode ist.
- 30 7. Kondensator nach Anspruch 5 oder 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Separationsschicht Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ )

größer als die mittlere Porengröße ( $d$ ) der Poren der Elektrode aufweist, die durch Metalloxid-Partikel, die eine Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die Poren der porösen Elektrode aufweisen, verklebt sind.

- 5 8. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 5 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Separationsschicht eine Dicke ( $z$ ) von kleiner  $100 D_g$  und größer gleich  $1,5 D_g$   
aufweist.
- 10 9. Kondensator nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Separationsschicht eine Dicke ( $z$ ) von kleiner  $20 D_g$  und größer gleich  $5 D_g$   
aufweist.
- 15 10. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 7 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere  
Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen positiven Elektrode  $Al_2O_3$ - und/oder  $ZrO_2$  -Partikel  
sind.
- 20 11. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 7 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_k$ ) kleiner als die mittlere  
Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen positiven Elektrode  $SiO_2$ - und/oder  $ZrO_2$  -Partikel  
25 sind.
12. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 7 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Metalloxid-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße ( $D_g$ ) größer als die mittlere  
30 Porengröße ( $d$ ) der Poren der porösen Elektrode eine mittlere Partikelgröße ( $D_g$ ) von  
kleiner  $10 \mu m$  aufweisen.
13. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Separationsschicht eine Porosität von 30 bis 70 % aufweist.

14. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die anorganischen Kleber ausgewählt sind aus Oxiden der Elemente Al, Si und/oder Zr.

15. Kondensator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass der anorganische Kleber Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von kleiner 20 nm aufweist und über ein partikuläres Sol hergestellt wurde oder ein anorganisches Netzwerk der Oxide aufweist, das über ein polymeres Sol hergestellt wurde.

15 16. Kondensator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass zusätzlich ein anorganisches, Silizium aufweisendes Netzwerk vorhanden ist, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der anorganischen Beschichtung und über einen organischen Rest an den Träger, der Polymerfasern aufweist,  
20 gebunden ist.

17. Kondensator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die im Separator vorhandenen verklebten Partikel der Verbindungen der Elemente Al,  
25 Si und/oder Zr eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm aufwiesen.

18. Kondensator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass er einen nicht wässrigen Elektrolyten, ausgewählt aus Propylencarbonat, N,N-Dimethylformamid, γ-Butyrolacton oder Acetonitril als Lösemittel, sowie  
30 Tetraalkylphosphonium- oder Tetraalkylammoniumsalze als Leitsalze, aufweist.

19. Kondensator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 18,



dadurch gekennzeichnet,

dass die Separationsschicht durch Aufbringen einer Suspension auf den Träger und Verfestigen dieser durch zumindest einmaliges Erwärmen auf und im Träger, wobei die Suspension ein Sol als anorganischen Kleber und zumindest eine Fraktion Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweist, erhältlich ist.

20. Kondensator nach Anspruch 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Erwärmen der Suspension auf dem Träger für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 170 bis 280 °C erfolgt.

21. Verwendung eines Kondensators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 20 als Speicher für elektrische Energie in Fahrzeugen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/051845

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01G9/02 H01M2/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102 08 277 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraphs '0026! - '0028! paragraphs '0032!, '0036! paragraphs '0045! - '0048! paragraph '0049! paragraphs '0051! - '0054!	1-21
Y	WO 99/57769 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V;) 11 November 1999 (1999-11-11) page 5, lines 18-23	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 October 2005

Date of mailing of the international search report

13/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deconinck, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051845

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10208277	A1	04-09-2003	AU 2003210159 A1	09-09-2003
			CA 2477062 A1	04-09-2003
			CN 1639887 A	13-07-2005
			WO 03073534 A2	04-09-2003
			EP 1509960 A2	02-03-2005
			US 2005084761 A1	21-04-2005
<hr/>				
WO 9957769	A	11-11-1999	NONE	
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051845

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01G9/02 H01M2/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 102 08 277 A1 (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH) 4. September 2003 (2003-09-04) Absätze '0026! - '0028! Absätze '0032!, '0036! Absätze '0045! - '0048! Absatz '0049! Absätze '0051! - '0054! -----	1-21
Y	WO 99/57769 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.;) 11. November 1999 (1999-11-11) Seite 5, Zeilen 18-23 -----	1-21

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Oktober 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deconinck, E

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051845

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10208277	A1	04-09-2003	AU 2003210159 A1 09-09-2003
			CA 2477062 A1 04-09-2003
			CN 1639887 A 13-07-2005
			WO 03073534 A2 04-09-2003
			EP 1509960 A2 02-03-2005
			US 2005084761 A1 21-04-2005
WO 9957769	A	11-11-1999	KEINE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**